Ueber das

3.5-Dimethoxy-benzoylacetophenon

und über

Chinoide Abkömmlinge des 1.4-Benzopyranols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Gustav Riess

aus Schwäbisch Gmünd.

ACAD. MED. DENT.

Tübingen.

Im Selbstverlag des Verfassers.

1903.

Von der Fakultät angenommen am 29. April 1903.

Druck von O. Riecker's Buchdruckerei (Inh.: A. & S. Weil) in Tübingen.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0128

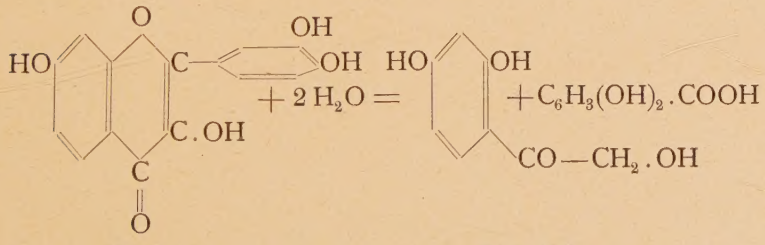
Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Tübingen auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Professor Dr. C. Bülow ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern: Herrn Professor Dr. C. Bülow, Professor Dr. H. Freiherr v. Pechmann und Professor Dr. W. Wislicenus für das Wohlwollen und Interesse, welches sie meinen Studien jeder Zeit entgegenbrachten, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Einleitung.

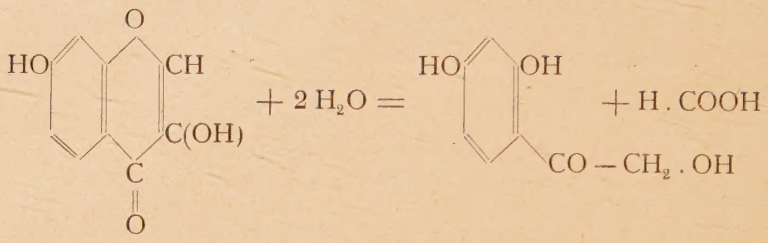
Zahlreiche Untersuchungen über die natürlich vorkommenden Rot- und Blauholzfarbstoffe, das Brasilin und Haematoxylin wurden in den letzten Jahren ausgeführt, ohne dass es bis heute gelungen wäre, mit Sicherheit deren Konstitution festzustellen.

Den Zusammenhang von Brasilin (und Haematoxylin) mit den Flavon- bezw. γ-Pyronfarbstoffen zu beweisen, gelang zuerst Feuerstein und v. Kostanecki[1]), welche ein von Schall und Dralle[2]) entdecktes Oxydationsprodukt des Brasilins, ein 3-Oxy-pheno-γ-Pyronol in das Fisetol, das Endprodukt des Fisetin-Abbaues aufzuspalten vermochten:



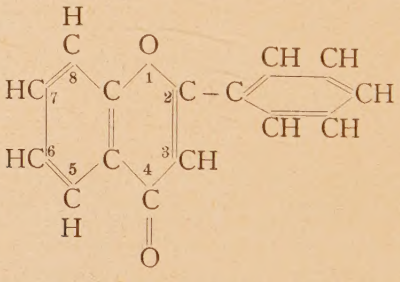
Fisetin Fisetol

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 315 [1899].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3009 [1888].



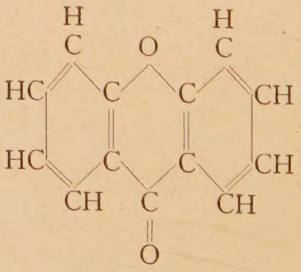
3-Oxy-pheno-γ-Pyronol Fisetol

Die Muttersubstanz dieser Farbstoffklasse, das Flavon [2-Phenyl-1.4-Benzopyron], dessen Synthese von v. Kostanecki[1]) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf o-Acetoxybenzalacetophenonbromid ausgeführt wurde, hat folgende Zusammensetzung:



Von dieser Substanz leiten sich eine Anzahl in der Natur vorkommender gelber Farbstoffe ab, wie das Chrysin, Luteolin, Apigenin, Fisetin u. a.

In naher Beziehung zum Flavon steht das Xanthon, welches aufzufassen ist, als ein Dibenzo-γ-pyron.

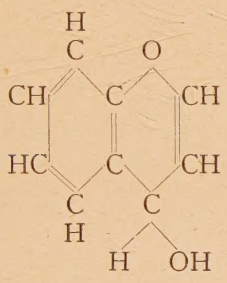


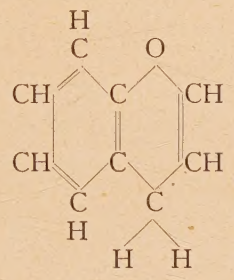
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1757 [1898].

Während es nun gelingt die Xanthone durch Reduktionsmittel in Xanthydrole und Xanthene überzuführen, ist eine solche Reduktion bei den Flavonen bisher noch nicht möglich gewesen.

Vor einigen Jahren haben nun Bülow und Wagner[1]) die Synthese von Körpern einer neuen Farbstoffklasse durch Kondensation von Phenolen mit 1.3-Diketonen entdeckt, welche sie auffassen als Derivate der Reduktionsprodukte von Flavonen.

Nach dieser Synthese entstehen in quantitativer Ausbeute Farbstoffe, deren Muttersubstanzen in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:

I 

II 

Die genannten Forscher schlugen vor, Farbstoffe mit der Konstitution I als 1.4-Benzopyranole oder 1.4-Chromanole und II als 1.4-Benzopyrane oder 1.4-Chromane zu bezeichnen.

Diese Synthese lässt sich in weitgehendester Weise durch Kondensation von Phenolen mit den verschiedensten Diketonen und umgekehrt ausführen.

Bis jetzt wurden Kondensationsprodukte aus Acetylaceton und Benzoylaceton[2]), ferner aus Dibenzoylmethan und Benzoylacetaldehyd[3]), aus Phenylacetylaceto-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1189 [1901].

[2]) H. Wagner: Synthese von Derivaten des Benzo-4-pyranols. Inaugural-Dissertation. Tübingen 1901.

[3]) W. v. Sicherer: Ueber Abkömmlinge des 1.4-Benzopyranols. Inaugural-Dissertation. Tübingen 1901.

phenon [1]) und Methylacetylaceton [2]) mit mehrwertigen Phenolen dargestellt.

Zweck vorliegender Arbeit war es, Benzopyranole zu synthetisieren, welche sich von den seither Dargestellten dadurch unterscheiden, dass sie in einer der Seitenketten des Pyronringes symmetrisch substituirt sind, ferner war die Stellung des substituirten Phenylkernes zu beweisen, sowie das Verhalten dieser Farbstoffe näher zu untersuchen.

---

[1]) H. Grotowsky: Ueber Abkömmlinge des 1.4-Benzopyranols. Inaugural-Dissertation. Tübingen 1901.

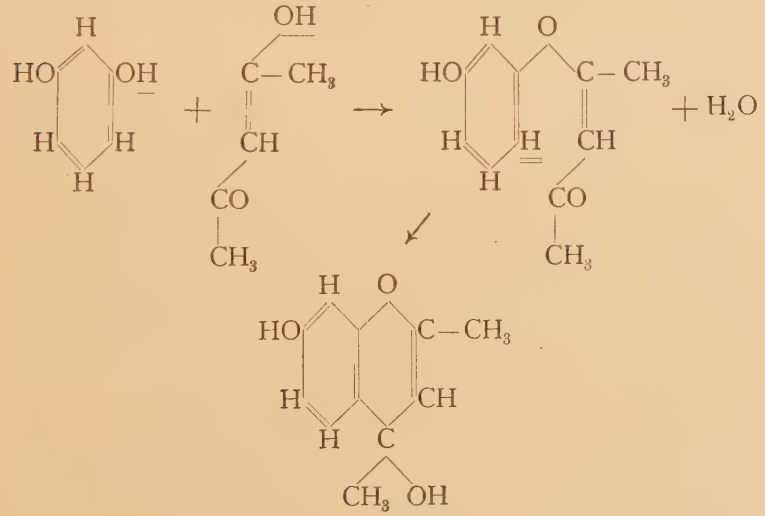
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 190 [1903].

Allgemeiner Teil.

Kondensation von Phenolen mit 1.3-Diketonen.

Unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel — man verwendet am besten Salzsäure-Gas und leitet es in die entsprechende eisessigsaure Lösung ein — kondensiren sich 1.3-Diketone unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu Benzopyranolen.

Die Reaktion geht nach folgendem Schema vor sich, wobei Resorcin und das symmetrisch einfachst gebaute Acetylaceton als Komponenten angenommen sind:



Man muss hierbei annehmen, dass das Hydroxyl des in Keto-Enolform reagirenden Diketons mit dem

Wasserstoff einer der OH-Gruppen von Resorcin als Wasser austritt unter Sauerstoffbindung der beiden Moleküle.

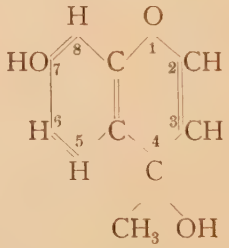
Diese Verbindung ist nicht fassbar, denn gleichzeitig wandert das zum nicht in Reaktion getretenen Hydroxyl des Resorcins in para Stellung befindliche Wasserstoff-Atom zum Sauerstoff der Ketogruppe, wobei Ringschliessung eintritt.

Die Untersuchungen Bülow's und seiner Schüler über 1.4-Benzopyranole hat ergeben, dass die Kondensation am glattesten verläuft, wenn die Hydroxyle der Phenole sich in meta Stellung befinden.

Dieselben Erfahrungen machte H. v. Pechmann bei seinen Studien über γ-Benzopyrone.

Die Annahme, dass das Diketon in Ketoform reagirt haben könnte, wurde von C. Bülow und H. Grotowsky[1]) des Näheren diskutirt und als unzutreffend befunden.

Die 1.4-Benzopyranole von der Zusammensetzung:



spalten sodann noch ein weiteres Molekül Wasser ab, und zwar tritt nach den bisherigen Annahmen die Abspaltung zwischen der Methyl-Gruppe und dem Carbinol Hydroxyl ein, indem eine Vinyliden-Gruppirung entsteht:

Farbstoffe mit diesem Atomkomplex, welche sich von

[1]) H. Grotowsky: Inaugeral-Dissertation. Tübingen 1901. S. 13.

den 1.4-Benzopyranolen ableiten, werden nach Bülow und Wagner[1]) Anhydro-1.4-Benzopyranole genannt.

Ein Beweis für diese eigentümliche Erscheinung, welche übrigens in den von H. von Pechmann[2]) und O. Ansel aus Oxaniliden und Essigsäureanhydrid dargestellten Vinylidenverbindungen eine Stütze findet, kann nicht mit Sicherheit erbracht werden; es müsste denn eine Oxydation der

Auf diesem Wege würde man dann zu den von v. Kostanecki und seinen Mitarbeitern so wohl karakterisirten Flavonen gelangen.

Die Tatsache, dass man die bisher dargestellten Anhydrobenzopyranole verhältnismässig leicht acetyliren, benzoyliren und methyliren kann, dass ferner verschiedene Nitrosoderivate dargestellt wurden, spricht sehr für das Vorhandensein einer Phenol-HydroxylGruppe im Resorcinkern und für die allein mögliche Annahme einer Vinylidenbindung am C.4.

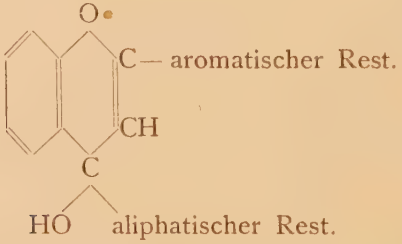
Die Möglichkeit, dass eine Wasser-Abspaltung zwischen dem Carbinol-Hydroxyl und dem Phenol-Hydroxyl eintreten könnte, wurde bisher noch nicht diskutirt bei den 1.4-Benzopyranolen[3]).

Als chromophoren Atomkomplex muss man in den Anhydro-1.4-Benzopyranolen folgende Gruppe annehmen:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 1189 [1901].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30,** 2792 [1897].
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 1675 [1902].

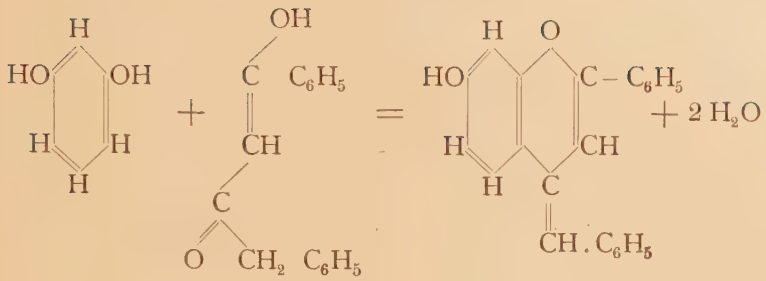
Es entspricht dieser Komplex dem Chromophor im Flavon, nur dass im Letzteren an Stelle einer CH_2-Gruppe ein Sauerstoff-Atom tritt.

Nach Beobachtungen, welche C. Bülow und seine Schüler bei der Kondensation von Phenolen mit aliphatisch-aromatischen Diketonen machten, geht dieselbe stets in der Weise vor sich, dass der aromatische Kern an dem, dem Aethersauerstoffatom benachbarten Kohlenstoff-Atom sich befindet:



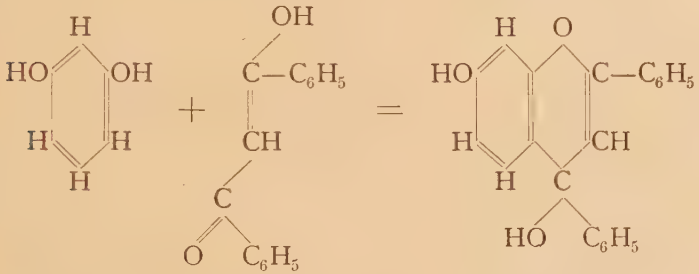
Das Diketon reagirt daher immer in der Keto-Enol-Form, in welcher das Enol-Hydroxyl an demjenigen Kohlenstoff-Atom haftet, welches dem aromatischen Rest zunächst gebunden ist.

Anhydro 1.4-Benzopyranole, in welchen ein Wasserstoff-Atom der CH_2-Gruppe durch Phenyl ersetzt ist, haben C. Bülow und H. Grotowsky synthetisirt, indem sie Benzoylacetophenon auf Phenole unter den schon genannten Bedingungen einwirken liessen.



Auch hier war die Phenolhydroxylgruppe als solche nachweisbar.

Anders verhält es sich nun, wenn man rein aromatische 1.3-Diketone zur Kondensation verwendet, z. B. das Dibenzoylmethan, wobei ein Farbstoff dieser Zusammensetzung sich bildet:



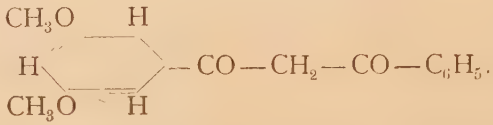
Eine Wasser-Abspaltung zwischen Carbinol-Hydroxyl und Phenyl ist nicht denkbar, wohl aber zwischen Carbinol- und Phenylhydroxyl. (vergl. weiter unten S. 21.)

Nach den Angaben von W. v. Sicherer[1]) war indessen bei diesen von ihm dargestellten wirklichen Benzopyranol Abkömmlingen die Abspaltung eines weiteren Molekül Wasser nicht erfolgt; es gelang ihm, Diacetyl-, Dimethyl- und Dibenzoylderivate zu erhalten.

Zu meinen Untersuchungen benützte ich ein in dem einen Phenyl symmetrisch substituirtes Dibenzoymethan,

[1]) W. v. Sicherer: Inaugural-Dissertation. Tübingen 1901. S. 13. und Bülow und v. Sicherer Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2368 [1901].

das von mir neu dargestellte 3.5-Dimethoxy-benzoylacetophenon:

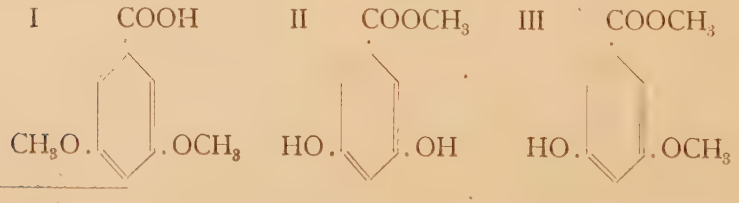


3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon und einige seiner Derivate.

Als Ausgangsmaterial verwendete ich die von Barth und Sennhofer[1]) dargestellte 3.5-Dioxybenzoësäure (α-Resorcylsäure). Der Gewinnung dieser in grösserer Menge stellten sich aber Schwierigkeiten entgegen, da die Sulfurirung der Benzoësäure durch hochprocentiges Oleum unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid bei 230° in Einschmelzröhren geschehen muss, und ausserdem die Ausbeute nur 30% der angewandten Benzoësäure beträgt.

Einen Teil der zu meinen Untersuchungen dienenden 3.5 Dioxybenzoësäure verdanke ich der bekannten Liberalität der Höchster Farbwerke[2]).

Die Methylirung der 3.5-Dioxybenzoësäure hat H. Meyer[3]) in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Kaliumhydroxyd mit Hülfe von Jodmethyl ausgeführt. Er erhielt bei seinen Versuchen 1) 3.5-Dimethoxybenzoësäureester(I), 2) den Methylester der Säure (II) und 3) Monomethyl-α-Resorcylsäureester (III).



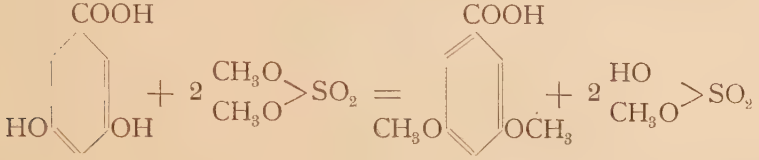
[1]) Ann: **159,** 218 [1871].

[2]) Es sei mir gestattet, der Direktion auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[3]) Wiener Monatshefte **8,** 429.

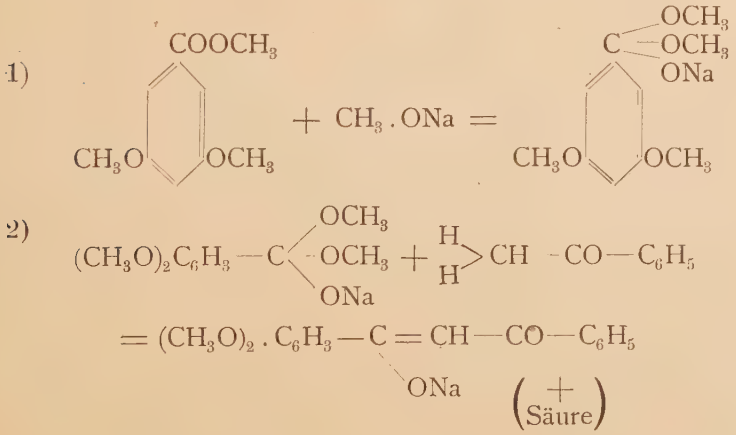
Durch wiederholte Methylirung wurden diese Körper in die vollständig alkylirten Verbindungen übergeführt.

Weit schneller und in fast quantitativer Ausbeute gelangt man zu 3.5 Dimethoxybenzoësäure, wenn man nach der Ullmann'schen Methode [1]) mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung arbeitet:



Die Veresterung dieser Karbonsäure erfolgte nach bekannter Methode mit absolutem Methylalkohol und conc. Schwefelsäure. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung wurden weniger gute Ausbeuten erzielt.

Die Kondensation von 3.5-Dimethoxybenzoësäureester mit Acetophenon geschieht nach der Claisen'schen [2]) Methode im Sinne folgender Gleichung:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33,** 2476 [1900].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20,** 655 [1887].

3) $= (CH_3O)_2C_6H_3-C=CH-CO-C_6H_5$ Enolform

$\quad\quad\quad

II. $(CH_3O)_2 . C_6H_3 - CO - CH_2 - CO - C_6H_5 + HO . NH_2$
$= (CH_3O)_2 . C_6H_3 - C(=N . OH) - CH_2 - CO - C_6H_5$

Die Monoxime der 1.3-Diketone sind höchst unbeständig; das labile Wasserstoff-atom der Methylengruppe wandert zu der noch vorhandenen Carbonylgruppe und es tritt ein Molekül-Wasser aus unter Bildung eines heterocyklischen 5-gliedrigen Ringes, eines Isoxazols:

I. $(CH_3O)_2 . C_6H_3 - C(OH) = CH - C(HON) - C_6H_5$
$= (CH_3O)_2 . C_6H_3 - C_{(1)}(O-) = CH_{(4)} - C_{(2)}(-N) - C_6H_5 + H_2O$

3-Phenyl-5(3.5)Dimethoxy-phenyl-Isoxazol.

II. $(CH_3O)_2 . C_6H_3 - C(=N . OH) - CH = C(HO) - C_6H_5$
$= (CH_3O)_2 . C_6H_3 - C_{(3)}(N-) - CH_{(4)} = C_{(5)}(-O) - C_6H_5 + H_2O$

5-Phenyl-3(3.5)Dimethoxyphenyl-Isoxazol.

Welches der beiden theoretisch möglichen Kondensationsprodukte entsteht, konnte nicht festgestellt werden.

Diazoverbindungen kombiniren sich mit dem 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon unter glatter Bildung von Azo-verbindungen nach folgender Reaction:

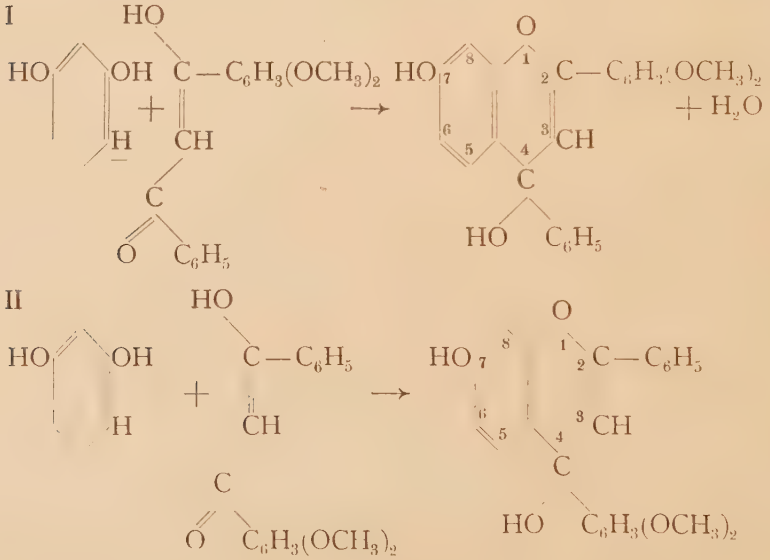
$(CH_3O)_2C_6H_3 - CO$ $\qquad$ $(CH_3O)_2C_6H_3 - CO$
$HCH + HO . N = N . C_6H_5 = HC - N = N . C_6H_5$
$C_6H_5 - CO$ $\qquad$ $C_6H_5 - CO$

[Anilinazo]-
3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon.

Kondensation des 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenons mit Phenolen.

Wie schon erwähnt, erfolgte die Synthese von 1.4-Benzopyranolen in der Weise, dass man Salzsäuregas in die eisessigsaure Lösung aequimolekularer Mengen Phenol und 1.3-Diketon unter Eiskühlung einleitet. Nach kurzer Zeit scheidet sich das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes in gefärbten, wohl ausgebildeten Krystallen ab.

Die Bildung des Farbstoffes aus 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon und Resorcin kann in zweifacher Weise erfolgen:



Dass die Kondensation im Sinne der Formulirung II erfolgte, wurde durch die Art der Spaltung, welche der Körper durch Kochen mit conc. Kalilauge (Piccard) erleidet, mit ziemlicher Sicherheit (cfr. pag. 30) festgestellt.

Es wurden von mir Kondensationen des 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenons mit Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin ausgeführt.

Die hierbei erhaltenen Farbstoffe besitzen starken Mineralsäuren gegenüber, wie die schon bekannten Benzopyranole und Anhydrobenzopyranole basischen Karakter und bilden damit schön krystallisirende, salzartige Verbindungen, welche ausserdem Krystallwasser enthalten.

Von diesen Salzen sind die schwefelsauren die Beständigeren; sie verlieren bei 100° ohne anderweitige Zersetzung lediglich ihr Krystallwasser, während die salzsauren schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die freie Base, Chlorwasserstoff und Wasser zerfallen.

Auch mit Pikrinsäure bilden diese Kondensationsprodukte wohl karakterisirte Salze. Es ist besonders zu erwähnen, dass die bisher untersuchten Pikrate im Gegensatz zu den Chloriden und Sulfaten durchweg ohne Krystallwasser krystallisiren.

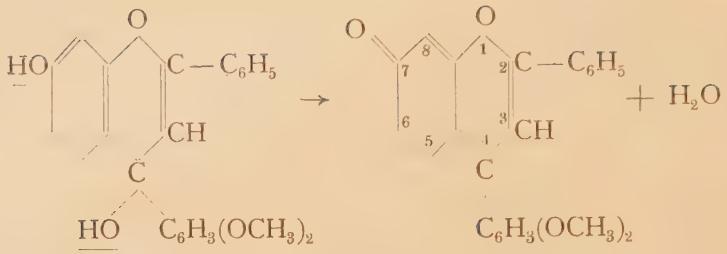
Bei diesen Pikraten habe ich entgegen den Angaben v. Sicherer[1]) die Beobachtung gemacht, dass sie ein Molekül Wasser weniger enthalten, als das ursprüngliche Kondensationsprodukt. Es muss also bei der Kondensation noch eine weitere Wasser-Abspaltung stattgefunden haben, (vergl. S. 15) und zwar ist die Annahme am Wahrscheinlichsten, dass dies zwischen dem Carbinol- und Phenol-Hydroxyl geschehen ist; man muss somit zu Farbstoffen gelangen, welchen ein Chinon-Sauerstoff-Atom und eine chinoide Bindung zukommt.

Eine andere Art der Wasser-Abspaltung, etwa zwischen dem Carbinol-Hydroxyl und Phenyl-Rest, kann als ausgeschlossen angesehen werden.

Es ist daher den von mir dargestellten 1.4-Benzopyranolen folgende Konstitution zuzuschreiben:

---

[1]) W. v. Sicherer, Inaugural-Dissertation Tübingen 1901. S. 13.



Dieselben sind nach der von Bülow vorgeschlagenen Nomenclatur als:

4.7-Anhydro-2-Phenyl-4-(3'.5'-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]

zu bezeichnen.

Die Farbstoffbasen mit dieser chinoiden Konstitution werden erhalten, indem man die alkoholische Lösung der salzsauren Salze mit Natriumacetatlösung in der Siedehitze versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und langsam erkalten lässt.

Die Analysenresultate der krystallisirten Farbstoffbasen vom Resorcin- und Phloroglucinkondensationsprodukt ergaben, dass diese Substanzen ein Molekül Wasser mehr enthalten, als die den Pikraten zu Grunde liegenden Basen; sie lassen also ohne weiteres die chinoide Natur nicht erkennen. Eine Ausnahme hievon macht die Pyrogallolfarbstoffbase. Dieselbe wurde in krystallisirtem Zustand erhalten und besitzt ein Molekül Wasser weniger, als die isomere Phloroglucin-Base.

Aus diesen Resultaten muss die berechtigte Folgerung gezogen werden, dass das Wasser, welches die Resorcin- und Phloroglucin-Base den Analysen nach mehr enthält, als Krystallwasser aufzufassen ist.

Es wurden wiederholt Versuche angestellt, diese Basen durch Trocknen im Wasserstoffstrom von dem Krystallwasser zu befreien; die Analysenresultate liessen deutliche Wasserabnahme erkennen, doch war eine völlige Ent-

fernung des Wassers nicht möglich, da schon bei ca. 50° eine Verharzung der Substanz eintritt.

Dass ferner die Farbstoffbase des Resorcinkondensationsproduktes in Alkali unlöslich ist und viele Versuche, sie zu benzoyliren und zu methyliren, nicht zum Ziele führten, spricht gegen das Vorhandensein einer Phenolhydroxylgruppe und ist eine weitere Stütze für die oben genannte Auffassung der von mir erhaltenen 1.4-Benzopyranole als Chinon-Farbstoffe.

Diese chinoiden Anhydro-1.4-Benzopyranole sind offenbar gegenüber Alkali ziemlich unbeständig, denn es war nicht möglich, Mono-Benzoyl- und Methyl-derivate der Pyrogallol- und Phloroglucin Kondensation zu fassen.

Bei der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielt ich farblose, amorphe Körper, welche nicht krystallisationsfähig waren und auch nach wiederholtem Umfällen aus Alkohol mit Wasser keine stimmenden Analysenresultate ergaben.

Nur der aus dem Pyrogallolkondensationsprodukt gewonnene Acetylkörper zeigte Krystallisationsvermögen. Leider waren auch hier die Analysenzahlen mit keinem der theoretisch möglichen Acetylderivate in Einklang zu bringen.

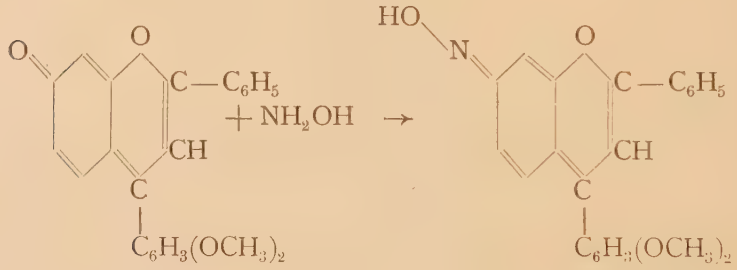
Um den chinoiden Karakter des Farbstoffes, des 4.7-Anhydro-2Phenyl-4(3'.5'dimethoxy)phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] festzustellen, suchte ich mit Phenylhydrazin Hydrazone darzustellen; es gelang jedoch nicht, ein solches zu isoliren. Mit Semicarbazidchlorhydrat hatte ich denselben negativen Erfolg.

Dagegen führten Versuche ein Oxim zu erhalten zu günstigeren Resultaten. Lässt man nämlich auf das Resorcinkondensationsprodukt salzsaures Hydroxylamin in sodaalkalischer Alkohollösung einwirken, so entfärbt sich die rote Lösung der Base schon

nach kurzer Zeit beim Stehen in Zimmertemperatur; rascher tritt Reaction ein beim Kochen auf dem Wasserbad.

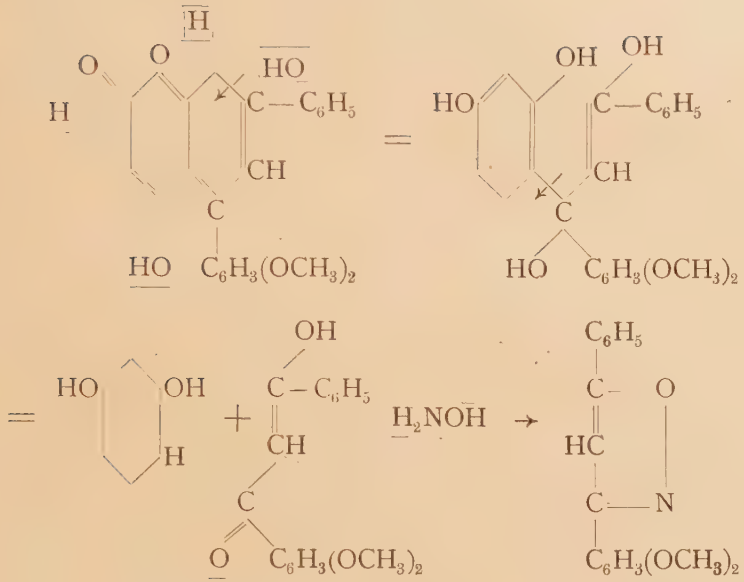
Aus der mit Wasser verdünnten Lösung kann durch Zusatz von verdünnter Essigsäure ein farbloser Körper ausgefällt werden, welcher eine deutliche qualitative Stickstoff-Reaktion gibt.

Es war indessen auch hier nicht möglich, die Substanz in krystallinischen Zustand überzuführen. Quantitative Bestimmungen des Stickstoff's zeigten aber, dass der Körper das gesuchte Oxim des 4.7-Anhydro-2Phenyl-4-(3′.5′-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-Benzopyranols] vorstellte.



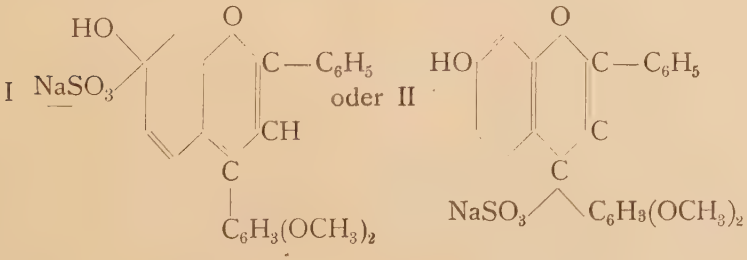
Lässt man salzsaures Hydroxylamin auf das Resorcinkondensationsprodukt bei Gegenwart von Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure im Einschmelzrohr bei 160—170° einwirken, so tritt unter Aufspaltung des Benzopyranolkernes und teilweiser Verharzung des Farbstoffes eine Kondensation des Hydroxylamins mit einem Spaltungsprodukt ein.

Dieses Kondensationsprodukt war identisch mit dem schon früher angegebenen Körper, welcher aus (3.5)Dimethoxybenzoylacetophenon und Hydroxylamin sich bildet (vergl. S. 19). Es muss daher eine Spaltung im umgekehrten Sinn der Kondensation vom Resorcin und eben genanntem 1.3-Diketon erfolgt sein, unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser:



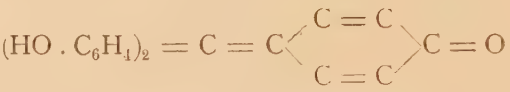
Resorcin konnte aus dem verharzten Rückstand nicht mehr isolirt werden.

Sehr karakteristisch ist das Verhalten der Salze bezw. der freien Farbstoffbase gegen Bisulfit. Fügt man zur verdünnten alkoholischen Solution ihres Hydrochlorids eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, so entfärbt sich die Flüssigkeit. Uebersättigt man nun mit verdünnten Säuren, so fällt das Benzopyranol wieder aus, Reactionen, die für Keto- bezw. Chinoid-Sauerstoff bezeichnend sind. Dieses Additionsprodukt, dem man die Formeln:



zuerteilen kann, ist nur in kalter Lösung beständig, denn es zerfällt bereits beim gelinden Erwärmen in seine Komponenten.

Dieselbe Beobachtung machten Graebe und Caro[1]), als sie auf Rosolsäure Natriumbisulfit einwirken liessen. Der Resolsäure wird nach Nietzki die fast allgemein angenommene, wenn auch nicht direkt bewiesene, chinoide Form:



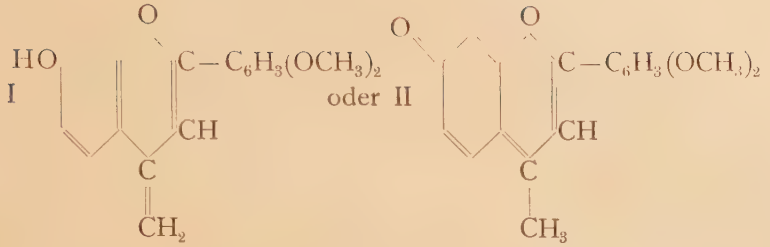
zugeschrieben.

Sehr auffallend war das Ausbleiben der Fluorescenzerscheinung in conc. schwefelsaurer Lösung bei dem Resorcinkondensationsprodukt, während sonst sämtliche vom Resorcin sich ableitenden 1.4-Benzopyranole mehr oder weniger Fluorescenz zeigten, welche nach Bülow und H. Wagner[2]) von der auxochromen Hydroxylgruppe im Resorcinkern herrührt.

Da es von Interesse war, zu erfahren, wie sich das durch Kondensation von methoxyliertem aromatisch-aliphatischem Diketon mit Resorcin erhaltene 1.4-Benzopyranol betreffs der Fluorescenz verhält, so stellte ich zu einem Versuch das neue 3.5-Dimethoxybenzoylaceton: $(CH_3O)_2C_6H_3$-CO-CH_2-CO-CH_3 dar und führte eine Kondensation mit Resorcin aus.

Auch der hierbei erhaltene Körper zeigte keine Fluorescenz. Verläuft die Kondensation im Sinne der Formulierung I, so sollte nach obiger Annahme Fluorescenz auftreten; das Ausbleiben derselben kann dann nur durch das Vorhandensein symmetrisch substituierter Methoxygruppen bedingt sein:

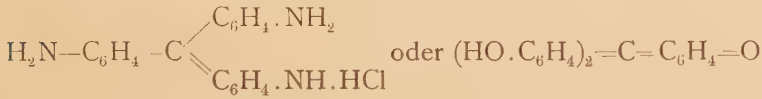
[1]) Ann. **179**, 203.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1194 [1901].



Spätere Untersuchungen müssen erst ergeben, ob dieses Anhydro-2(3.5)Dimethoxy-phenyl-4methyl-7-oxy-[1.4-Benzopyranol] nicht auch als Chinonfarbstoff nach Formulierung II aufzufassen ist.

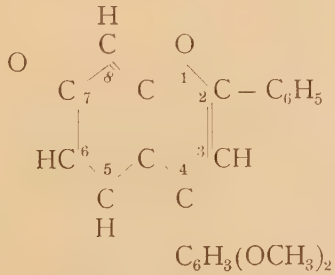
Es wäre dadurch die Möglichkeit gegeben, die nach der Synthese von C. Bülow bisher dargestellten Benzopyranole und die in dieser Arbeit beschriebenen Chinonfarbstoffe in eine Klasse zu bringen.

Fasst man diese 4.7-Anhydro-1.4-Benzopyranole als Chinone auf, so reihen sie sich an die grosse Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe an, welchen gegenwärtig wohl allgemein der para-Chinontypus zugeschrieben wird. z. B.:



Para-Rosanilin Aurin

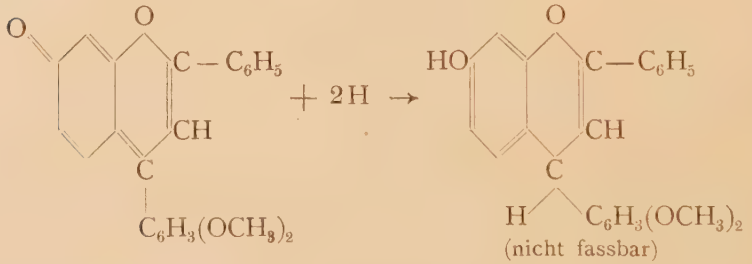
In den von mir synthetisirten Benzopyranolen wäre das Kohlenstoffatom 4. als Methankohlenstoff anzusprechen und die chinoide Struktur würde auch den Farbstoffkarakter dieser Verbindungen bedingen.

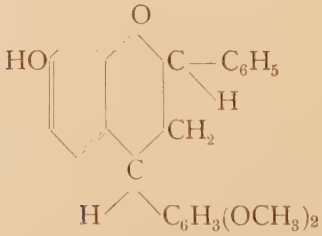


Reduzierende Mittel, zum Beispiel Zinkstaub und Eisessig wirken auf diese chinoiden Farbstoffe in derselben Weise ein, wie auf Triphenylmethanfarbstoffe, indem zunächst unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff farblose Verbindungen, die sogenannten Leukobasen entstehen, welche sich in feuchtem Zustand verhältnismässig leicht oxydieren.

Die Reduktion erfolgt unter Verschiebung der Bindungen im Resorcinkern. Bei längerer Einwirkung des Reduktionsmittels entstehen beständigere Produkte und es wird die doppelte Bindung zwischen dem Kohlenstoff-Atom 2 und 3 aufgehoben unter Anlagerung zweier Atome Wasserstoff.

Es wurde das Resorcinkondensationsprodukt reduciert und ein Acetylderivat des Reduktionsproduktes gewonnen:





Diese Leukobasen sind amorph und vermögen keine salzartigen Verbindungen mehr zu liefern.

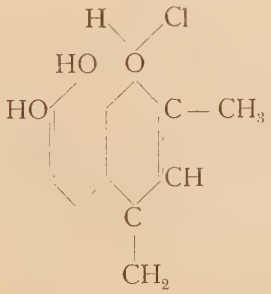
Man bezeichnet sie nach der Nomenclatur von C. Bülow und H. Wagner als Benzopyrane bezw. Benzodihydropyrane.

Formulierung mineralsaurer Salze der Anhydro-1.4-Benzopyranole.

Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, dass die 4.7-Anhydro-1.4-Benzopyranole mit Mineralsäuren ausgezeichnet krystallisierende Salze liefern und dass ihnen demgemäss Basenkarakter zukommt.

C. Bülow und W. v. Sicherer[1]) haben in einer Arbeit: »Ueber Dioxyderivate des 2.4-Diphenyl-1.4-Benzopyranols, ein Beitrag zur Kenntnis des vierwertigen Sauerstoffs« sich dahin ausgesprochen, dass die Salzbildung der Anhydro-1.4-Benzopyranole und 1.4-Benzopyranole im Sinne der Oxoniumtheorie aufzufassen ist, und dass hier das Brücken-Sauerstoffatom salzbildend wirkt. Diese Annahme stützt sich auf die interessanten Untersuchungen von Adolf Baeyer und V. Villiger[2]), nach welchen »das einfache Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in der organischen Chemie vorkommt, zur Salzbildung befähigt ist.«

Es wurde daher z. B. dem salzsauren Anhydro 2—4 dimethyl-7.8-dioxy-1.4-Benzopyranol diese Konstitution:

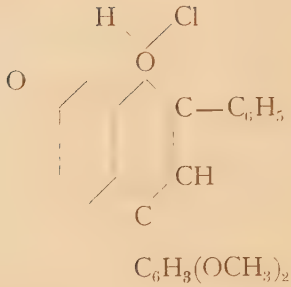


zugeschrieben.

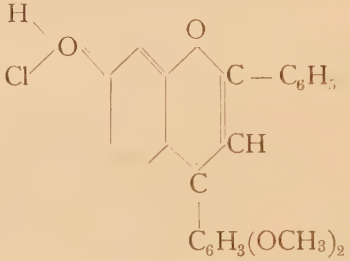
Analog wären die 4.7-Anhydro-1.4-Benzopyranole zu formulieren:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1916 [1901].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2679 [1901].



Bei diesen Chinonfarbstoffen kann jedoch auch das Chinonsauerstoff-Atom diese Fähigkeit in vierwertigen Zustand überzugehen, besitzen, entsprechend den Triphenylmethanfarbstoffen:



Ein Beweis für die eine oder andere dieser Anschauungen kann nicht erbracht werden, denn beide Konstitutionsbilder erklären die leichte Dissociationsfähigkeit der salzsauren 1.4-Benzopyranole.

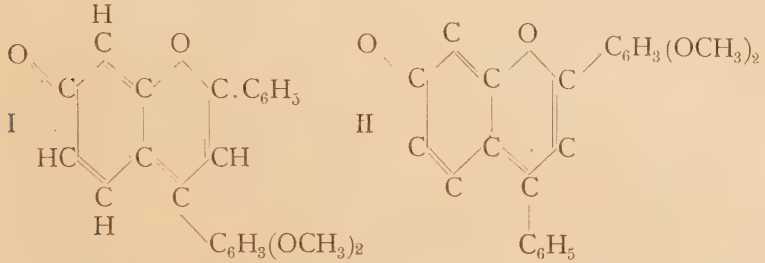
Spaltung der 1.4-Benzopyranole.

Piccard, Herzig, v. Kostanecki u. a. haben bei ihren Untersuchungen der natürlichen Farbstoffe der Flavongruppe mit sehr grossem Erfolge, die Spaltung derselben durch Kochen mit Aetzkali ausgeführt. Dieselbe Methode lieferte auch bei den 1.4-Benzopyranolen in glatter Weise Spaltungsprodukte, welche einen sicheren Rückschluss auf die Zusammensetzung derselben ergeben.

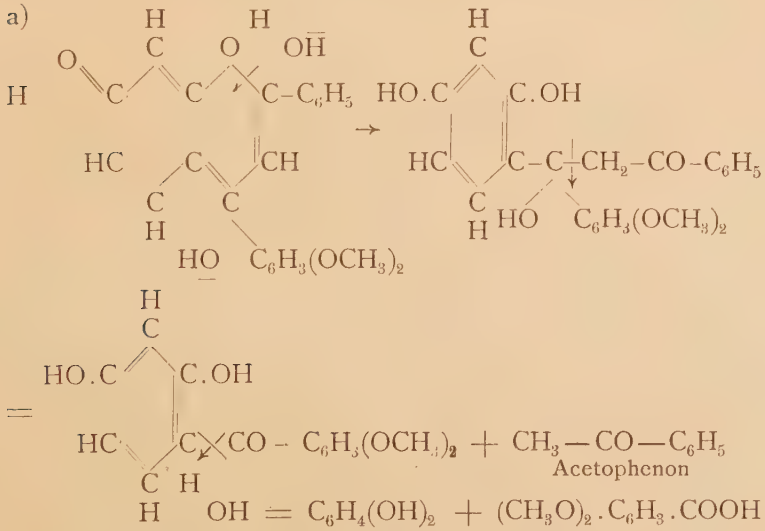
Die Aufspaltung der Benzopyranole geht immer an dem Sauerstoff-Atom des heterocyklischen Pyronringes vor sich, indem sich intermediär ein Ketonalkohol bildet;

welcher wegen seiner Unbeständigkeit unter Verschiebung der doppelten Bindungen sogleich eine weitere Keton- oder Säurespaltung erleidet.

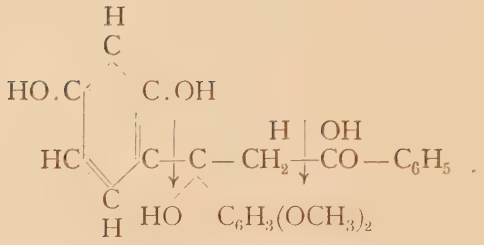
Wie schon Seite 20 erwähnt, kann man dem aus Resorcin und 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon gewonnenen Kondensationsprodukt zwei Konstitutionsformeln zuerteilen:



Bei der Aufspaltung der Verbindung I würden unter Wasser-Aufnahme und Verschiebung der doppelten Bindungen in Hauptreaktion: a) Acetophenon und 2.4-Dioxy-3′.5′-Dimethoxybenzophenon, in Nebenreaktion: b) Resorcin, Dimethoxybenzoësäure, Dimethoxyacetophenon und Benzoësäure entstehen.



b)

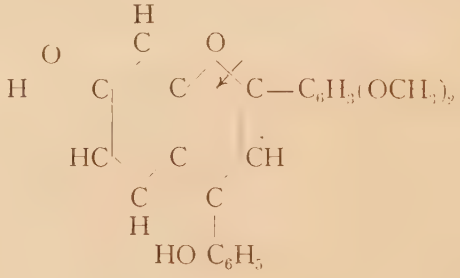


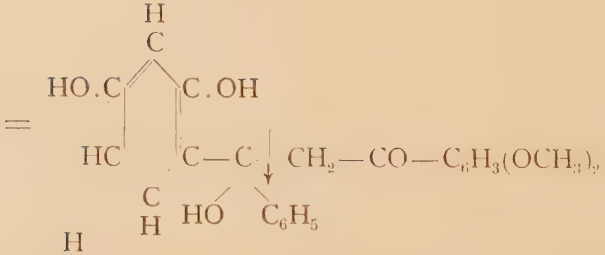
$= C_6H_4(OH)_2 + (CH_3O)_2.C_6H_3-CO-CH_3 + C_6H_5.COOH$

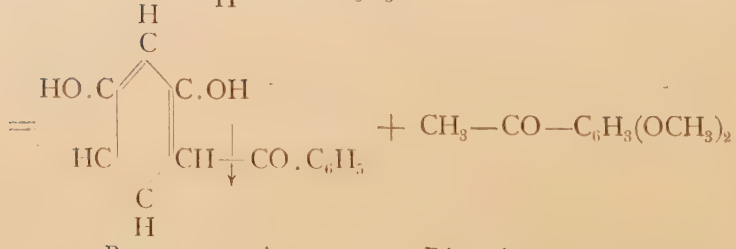
Resorcin — Dimethoxyacetophenon — Benzoësäure

Dagegen sollten sich bei der Spaltung von II vor allem 1) Dimethoxyacetophenon und Benzoresorcin bilden, nebenbei 2) Resorcin, Benzoësäure, Acetophenon und Dimethoxybenzoësäure.

1)





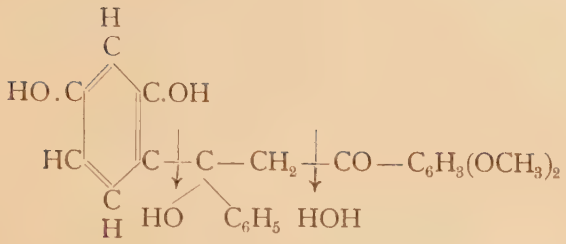


Benzoresorcin — Dimethoxyacetophenon

$= C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5.COOH$

Resorcin — Benzoësäure

2)



$= C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5-CO\,CH_3 + (CH_3O)_2.C_6H_3.COOH$

Resorcin Acetophenon Dimethoxybenzoësäure

Beide Spaltungsgleichungen unterscheiden sich also nur dadurch, dass neben sonst gleichartigen Produkten, im ersten Falle 2.4-Dioxy-3'.5'-dimethoxybenzophenon, im zweiten aber Benzoresorcin auftreten sollte. Letztgenannte Verbindung konnten Bülow und v. Sicherer [1]) ohne besondere Schwierigkeiten unter den Spaltungsprodukten des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] auffinden. Man darf deshalb wohl annehmen, dass, wenn es unter den Zersetzungsprodukten dieser neuen Kombination vorhanden gewesen wäre, ich auch in der Lage gewesen sein würde, es von den übrigen zu trennen. Das gelang nicht und allerdings ebensowenig die Isolirung des 2.4-Dioxy-3'.5'-dimethoxybenzophenons. Dies erscheint indessen weniger auffallend, da das komplicirter gebaute Keton wohl dem Zerfall leichter ausgesetzt ist als jenes. Die übrigen von der Theorie geforderten Spaltungserzeugnisse konnte ich nachweisen.

Diese Tatsachen lassen den Schluss zu, dass die Kuppelung im Sinne obiger Gleichung I. verläuft. Es ist also das Kondensationsprodukt dem Formelbild entsprechend als 4.-7-Anhydro-2-Phenyl-4-(3'.5'-dimethoxy)phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] zu bezeichnen.

[1]) Bülow und v. Sicherer. Inaugural Dissertation Tübingen 1901.

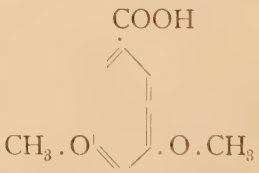
Experimenteller Teil.

I.

Ausgangsmaterial.

Die als Ausgangsmaterial dienende 3.5.-Dioxybenzoësäure (α Resorcylsäure) besass nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser alle für die reine Substanz von Barth und Sennhofer [1]) angegebenen Eigenschaften. Die Säure schmilzt bei 232°, giebt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion und zeigt die karakteristische Erscheinung, dass, wenn man sie mit konzentrierter Schwefelsäure auf 140° erhitzt, eine tiefrote Lösung entsteht, aus der durch Wasser Anthrachryson in grünen Flocken ausgefällt wird.

3.5-Dimethoxybenzoësäure (Dimethyl-α-Resorcylsäure).



30,0 gr 3.5-Dioybenzoësäure (1 Mol.) werden in 100 ccm warmen Wassers, dem das Eineinhalbfache der berechneten Menge 25prozentiger Natronlauge (110 ccm) zugesetzt worden war, gelöst. Die rotgefärbte Solution, deren Temperatur auf 60° erhalten wurde, versetzte man unter tüchtigem Rühren langsam und tropfenweise mit 60,0 gr Dimethylsulfat. Dabei

[1]) Ann. **159,** 218 [1871].

ist zu beachten, dass die Flüssigkeit durch geeigneten weiteren Zusatz von Natronlauge stets alkalisch bleibe.

Nachdem alles Dimethylsulfat zugetropft ist, schüttelt man die Lösung noch etwa zwei Stunden lang bei Tagestemperatur auf der Maschine.

Nach Verlauf von 12 Stunden wird die jetzt völlig klare, alkalische Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch die weisse Säure in feinpulvriger Form abgeschieden wird.

Man lässt völlig erkalten, filtriert, wäscht sie mit Wasser gut aus und trocknet. Für die weitere Verarbeitung ist diese Säure rein genug. Sie sublimiert ohne wesentliche Zersetzung in langen, weissen Nadeln von Schmp. 180—181 °.

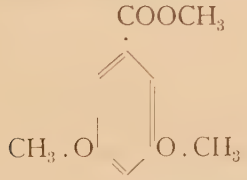
Zur Analyse wurde die 3.5-Dimethoxybenzoësäure wiederholt aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas reiner Tierkohle umkrystallisiert.

0.1221 gr Substanz gaben 0.2657 gr CO_2, 0.0611 gr H_2O

Für $C_9H_{10}O_4 = 182$

	berechnet:	gefunden:
C:	59.34	59.35
H:	5.49	5.56

3.5-Dimethoxybenzoësäuremethylester



Ein Teil 3.5-Dimethoxybenzoësäure wird in der 10-fachen Menge absoluten, über Kaliumcarbonat getrockneten Methylalkohols gelöst und allmählich ein Teil konzentrierter Schwefelsäure hinzugegeben. Dann kocht man das Gemisch sechs Stunden lang am Rückflusskühler, lässt über Nacht stehen und destilliert nun die Hälfte des Alkohols ab. Nach dem Erkaltenlassen versetzt man die saure Flüssigkeit mit der

5—6-fachen Menge Wasser, neutralisiert mit Natriumcarbonat, salzt und äthert schliesslich aus. Die ätherische Lösung wird getrocknet und der Aether verdampft. Es hinterbleibt ein gelbes Oel, welches langsam in der Kälte zu einem schwach gelb gefärbten Kuchen erstarrt. Versetzt man eine konzentriert-alkoholische Solution des Rohproduktes tropfenweise bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser, so krystallisiert der Ester der 3.5-Dimethoxybenzoësäure in grossen, vierseitigen Säulen aus, die bei 41° schmelzen. Ausbeute 90 % der Theorie.

Durch Alkalien wird der Ester schnell verseift; von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform wird er leicht, von Ligroin schwer aufgenommen.

Analyse:

0.1399 gr Substanz gaben 0.3128 gr CO_2 und 0.0766 gr H_2O

Für $C_{10}H_{12}O_4 = 196$

	berechnet:	gefunden:
C:	61.22	61.00
H:	6.12	6.08

II.

3.5-Dimethoxybenzoyl-acetophenon und seine Karakteristik.

3.5-Dimethoxybenzoyl-acetophenon

$(CH_3O)_2C_6H_3 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$.

Diese neue Verbindung wird am besten nach der von den Höchster Farbwerken[1]) für die Gewinnung von 1.3-Diketonen ausgearbeiteten Methode dargestellt. Zu einer durch Eiswasser gut gekühlten Lösung von 1 Molekül (19.6 gr) 3.5-Dimethoxybenzoësäuremethylester und 1 Molekül (12 gr) Acetophenon in 50 gr ganz absoluten Aethers gibt man etwas mehr als 1 Molekül (= 2.5 gr.) drahtförmiges Natrium. Zunächst lässt man die Mischung zwei Stunden in der Kälte,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, Ref. 40 [1890].

dann unter häufigem Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die gelbe Farbe der Lösung geht in rot über, und das Natrium verschwindet allmählich, während sich gleichzeitig ein schwach gelb gefärbtes Pulver ausscheidet. Schliesslich erstarrt das ganze Reaktionsgemenge zu einem festen Brei. Sollte nicht alles Natrium in Lösung übergegangen sein, so erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade und lässt wieder erkalten.

Das aus dem Natriumsalz des 2.5.Dimethoxybenzoylacetophenons in bekannter Weise (Zugabe überschüssiger Kupferacetatlösung zum Reaktionsgemenge) gewonnene Kupfersalz wird auf der Saugpumpe gut mit eiskaltem Alkohol und Aether ausgewaschen, dann im Scheidetrichter mit verdünnter Säure zerlegt und das freigewordene 1.3-Diketon in Aether aufgenommen. Man isoliert es, indem man das Lösungsmittel zunächst auf dem Wasserbade, aber nicht vollständig, verjagt und dann den Rest bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Der hinterbleibende, zuerst ölige, braungelbe Rückstand erstarrt langsam zu einer schwach rosa gefärbten, krystallinischen Masse.

Ausbeute 75% des angewandten Esters.

Krystallisiert man das rohe Diketon aus verdünntem Alkohol, aus Essigsäure oder Aether um, so erhält man es in feinen zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die bei 75° schmelzen. Es ist schwer löslich in Benzol und Ligroin. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridzusatz tiefrot gefärbt.

Analyse:

I. 0.1478 gr Substanz gaben 0.3874 gr CO_2 und 0.0750 gr H_2O
II. 0.1428 „ „ „ 0 3764 „ „ „ 0.0711 „ „

Für $C_{17}H_{16}O_4 = 284$

	berechnet:	gefunden: I	II
C:	71.83	71.50	71.88
H:	5.63	5.63	5.53

Kupfersalz des 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon

$$(CH_3O)_2C_6H_3 . CO . CH - Cu - HC . CO . C_6H_3(OCH_3)_2$$
$$C_6H_5 - CO \qquad OC - C_6H_5$$

Man gewinnt das reine Kupfersalz wenn man die aetherische Lösung des Diketons mit einer konzentrierten Kupferacetatlösung tüchtig und andauernd durchschüttelt und nach $^1/_2$ tägigem Stehenlassen den ausgeschiedenen Krystallbrei absaugt, der Reihe nach mit Wasser, Alkohol und Aether auswäscht und endlich aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiert. Aus Ersterem erhält man es mit einem Molekül Krystallbenzol in schwach glänzenden, moosgrünen Nädelchen, welche bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz wird von Alkohol und Aether nur schwierig, von Ligroin und Wasser garnicht aufgenommen.

Analyse:

0.4456 gr Substanz gaben 0.0497 CuO

Für $C_{34}H_{30}O_8Cu + C_6H_6 = 707.5$

	berechnet:	gefunden:
Cu:	8.97	8.90

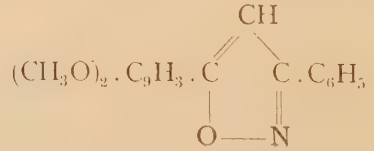
Nach dem Trocknen bei 105° im Luftbade ergab die Verbindung die folgenden analytischen Zahlen:

0.1182 gr Substanz gaben 0.2808 gr CO_2 und 0.0522 gr H_2O
0.1378 „ „ „ 0.0174 „ CuO

Für $C_{34}H_{30}O_8Cu = 629.5$

	berechnet:	gefunden:
C:	64.81	64.79
H:	4.76	4.90
Cu:	10.09	10.09

3(5)-Phenyl-5(3)-[3.5-Dimethoxy-phenyl]-Isoxazol



Zu der Lösung von 5.68 gr (1 Mol.) gereinigten 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenons in 40 cm Alkohol wird eine konzentrierte, wässrige Lösung von 2,0 gr salzsaurem Hydroxylamin hinzugegeben. Nach fünfstündigem Kochen unter Rückfluss ist die Kondensation beendet, da die Lösung durch Eisenchloridzusatz nicht mehr rot gefärbt wird, ein Beweis, dass kein freies Diketon mehr vorhanden ist.

Man destilliert nun die Hälfte des Alkohols auf dem Wasserbade ab und fügt zum schwach gelb gefärbten Rest langsam Wasser bis zur eben beginnenden Trübung. Nach dem Erkalten scheiden sich dann lange, glänzende, farblose Nadeln aus, welche, noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, analysenrein sind.

Die Ausbeute an Isoxazol ist fast quantitativ.

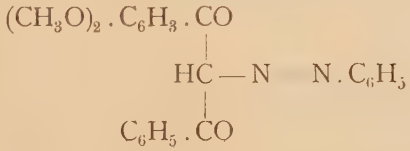
Das Präparat schmilzt bei 82 °, ist in Eisessig und Benzol leicht löslich, und wird am besten, wie angegeben, aus Alkohol oder aber aus Ligroin umkrystallisiert. Von Wasser wird es nicht merklich, von konzentrierter Schwefelsäure gut und mit gelber Farbe aufgenommen.

Analyse:

0.1430 gr Substanz gaben 0.3799 gr CO_2 und 0.0684 gr H_2O
0.2052 „ „ „ 0.5461 „ CO_2 und 0.0995 „ H_2O
0.1816 „ „ „ 8.5 ccm N bei 18 ° und 720 mm B

	Für $C_{17}C_{15}O_3N$ 281 berechnet:	gefunden:		
		I	II	III
C:	72.5	72.5	72.58	—
H:	5.34	5.31	5.38	—
N:	4.98	—	—	5.11

[Anilin-azo-]3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon



2.8 gr Dimethoxybenzoylacetophenon werden in 150 ccm 96-prozentigen Alkohols gelöst. In diese Solution lässt man eine aus 1.0 gr Anilin, 4.5 gr 36-proz. Salzsäure und 0.75 gr Natriumnitrit hergestellte, möglichst konzentrierte salpetrigsäurefreie Diazoniumchloridlösung unter Rühren einfliessen und fügt nun langsam eine Auflösung von 4.0 gr Natriumacetat in 20 ccm Wasser hinzu. Dabei bildet sich schnell ein dicker, gelber Niederschlag, welcher durch eine eben genügende Menge Alkohol zunächst wieder in Lösung gebracht wird. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Kondensationsprodukt wieder krystallinisch abgeschieden.

Die Ausbeute ist auch hier eine sehr befriedigende.

Nach einmaligem Umkrystallisieren schmilzt das [Anilinazo] 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon scharf bei 108°.

Es wird von den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln aufgenommen, nicht von Wasser.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, die durch Zusatz von Oxydationsmitteln zerstört wird.

Analyse:

0.1335 gr Substanz gaben 0.3473 gr CO_2 und 0.0607 gr H_2O
0.1704 „ „ „ 11.5 ccm N bei 20° und 727 mm B

Für $C_{23}H_{20}O_4N_2 = 388$

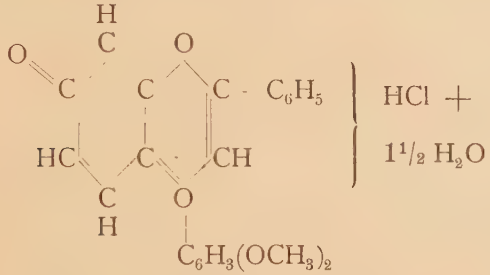
	berechnet:	gefunden:
C:	71.13	70.95
H:	5.15	5.05
N:	7.21	7.37

III.

Kondensation des 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon mit Phenolen.

A. Kondensation mit Resorcin.

Hydrochlorid des 4.7-Anhydro-2-Phenyl-4-(3′.5′-dimethoxy)-phenyl-[1.4-benzopyranols]



Unter gelindem Erwärmen werden 10.0 gr Dimethoxybenzoylacetophenon und 3,9 gr Resorcin in 35,0 Eisessig gelöst; nach dem Erkalten leitet man zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Kühlen mit Eiswasser trockenes Chlorwasserstoffgas ein. Es tritt bald eine gelbe Färbung der Lösung ein, welche allmählich in rotbraun übergeht.

Nach ca. 3 Stunden unterbricht man das Einleiten von Chlorwasserstoff und überlässt das Reaktionsgemenge gut verschlossen unter Kühlung mit Eiswasser einen halben Tag sich selbst. Scheiden sich innerhalb mehrerer Stunden keine Krystalle ab, so kann die Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstab hervorgerufen werden, schliesslich erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Brei. Nun giebt man etwa das gleiche Volumen Aether zu, rührt auf und lässt noch einen halben Tag verschlossen stehen. Die Krystalle werden abgesaugt und mehrmals mit Aether nachgewaschen.

Die Ausbeute beträgt ca. 80 %.

Die Analysenresultate des aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisierten Körpers waren anfangs sehr verschieden. Um analysenreine Zubstanz zu erhalten, muss das Rohprodukt

längere Zeit mit Aether zur Entfernung von Spuren vorhandenen Diketons behandelt werden; dann wird es aus verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol Alkohol 70 %, H_2O 20 %, HCl 10 %) wiederholt umkrystallisiert, mit salzsäurehaltigem absolutem Alkohol und schliesslich noch mit Aether nachgewaschen. Nach einigen Stunden wurde die Substanz lufttrocken analysiert.

Das Salz spaltet ziemlich leicht Wasser und Salzsäure ab, namentlich in feuchtem Zustand und über Wasser entziehenden Mitteln. Eine direkte Krystallwasserbestimmung ist desshalb nicht möglich.

In conc. Schwefelsäure löst sich der Körper ohne Fluorescenz mit gelber Farbe. Er ist in salzsäurehaltigem Alkohol in der Siedehitze leicht löslich, ebenso in Eisessig, nur wenig in salzsäurehaltigem Wasser und Aether. In Wasser tritt teilweise Dissociation ein. Setzt man zu der verdünnten alkoholischen Lösung Natriumacetat, so scheidet sich die Farbstoffblase in roten Flocken aus.

In verdünnter Natronlauge löst sich das Salz nur in sehr geringer Menge mit roter Farbe ohne Fluoreszenz, beim längeren Kochen der alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein. Pyridin nimmt das Salz mit roter Farbe auf, welche beim Erwärmen dunkler wird. Natriumbisulfitlösung entfärbt die alkoholische Lösung momentan. Freies Hydroxylamin wirkt auf den Farbstoff in sodaalkalischer Lösung leicht ein; giesst man diese schwach gelb gefärbte alkoholische Lösung in kaltes Wasser, so scheidet sich zuerst ein farbloser Körper aus, welcher bald eine hellrote Farbe annimmt und in Alkali spielend löslich ist.

Analysen.

I. 0.1814 gr Substanz gaben 0.4335 gr CO_2 u. 0.0856 gr H_2O
II. 0.1356 „ „ „ 0.3316 „ „ „ 0.0610 „ „
III. 0.1074 „ „ „ 0.2572 „ „ „ 0.0502 „ „
IV. 0.1064 „ „ „ 0,2558 „ „ „ 0.0486 „ „

Die Analyse IV wurde nach eintägigem Stehenlassen zwischen zwei Glasschalen ausgeführt.

V. 0.2708 gr Substanz gaben 0.0935 gr AgCl
VI. 0.0540 „ „ „ 0.0537 „ „

Für $C_{23}H_{18}O_4 . HCl . 1^1/_2H_2O = 421.5$

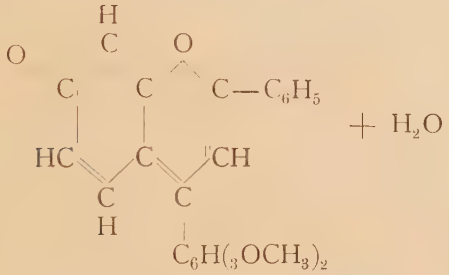
berechnet:

C:	65.40
H:	5.20
Cl:	8.42

gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI
C:	65.18	65.17	65.32	65.61	—	—
H:	5.24	5.0	5.30	5.07	—	—
Cl:	—	—	—	—	8.5	8.5

4.7-Anhydro-2-phenyl-4,(3′.5′-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]



2,0 gr Hydrochlorid wird in einer Mischung von 150 ccm Alkohol, 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure heiss gelöst und nach dem Erkalten filtriert. Unter Umschütteln versetzt man die Lösung allmählich mit 10prozentiger Natriumacetatlösung, es scheidet sich sofort ein fein verteilter, blutroter amorpher Körper aus. Nach 8tägigem Stehenlassen wird der Niederschlag krystallinisch. Er wird dekantiert und nochmals mit Natriumacetatlösung einige Tage stehen gelassen, wiederholt dekantiert und mit Wasser gut ausgewaschen, bis das Filtrat beim Eindampfen in der Platinschale keinen Rückstand mehr hinterliess.

Die freie Base bildet feine, blutrote Nädelchen, sie sintern im Capillarröhrchen bei 75° zusammen und schmelzen bei 110° völlig. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Aether, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

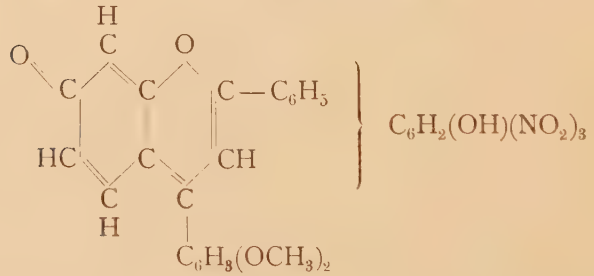
In fein verteiltem Zustand ist der Körper in der Kälte völlig unlöslich in verdünnter Natronlauge, conc. Schwefelsäure nimmt ihn ohne Fluoreszenz auf.

Analyse:
0.1198 gr Substanz gaben 0.3216 gr CO_2 und 0.0572 gr H_2O

Für $C_2\ H_{20}O_5 = 376$

	berechnet:	gefunden:
C:	73.40	73.21
H:	5.32	5.30

Pikrinsaures Salz des 4.7-Anhydro-2-Phenyl-4(3′.5′-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]



0.5 Hydrochlorid wird in 300 ccm 96% Alkohol heiss gelöst, zu dieser Lösung setzt man in der Siedehitze 10 ccm einer 5% kochenden alkoholischen Pikrinsäurelösung hinzu und filtriert sofort. Nach längerem Stehen scheiden sich zuerst krystallinische Blättchen, alsdann feine, orangefarbige, verfilzte Nädelchen ab. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Alkohol, in welchem geringe Mengen Pikrinsäure gelöst, und schliesslich mit Aether gewaschen.

Das Pikrat ist sehr schwer löslich in Alkohol und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es muss deshalb in grosser

Verdünnung hergestellt werden, um analysenreine Substanz zu erhalten.

Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich der Körper von 220° an, um bei 240—245° zu schmelzen.

Analyse:

I. 0.1348 gr Substanz gaben 0.2912 gr CO_2 u. 0.0450 gr H_2O
II. 0.1166 „ „ „ 0.2522 „ CO_2 u. 0.0374 „ „
III. 0.1650 „ „ „ 10,8 ccm N bei 23° u. 736 mm B

Für $C_{29}H_{21}O_{11}N_3 = 587$

	berechnet:	gefunden:		
		I	II	III
C:	59.1	58.92	59.00	—
H:	3.6	3.7	3.56	—
N:	7.15	—	—	7.13

Für $C_{29}H_{23}O_{12}N_3 = 605$ würden sich berechnen:
C: 57.52; H: 3.8; N: 6.94.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz.

$(C_{23}H_{18}O_4)_2 . H_2PtCl_6$.

Eine filtrierte Lösung von 0,5 gr Hydrochlorid in 30 ccm verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol (Alkohol 75 %, H_2O 15 % HCl 10%) wird heiss mit 6,0 gr 10 % Platinchloridlösung versetzt. Nach dem Erkalten scheiden sich orangegelbe Nädelchen ab, welche nach 24 Stunden abgesaugt, mit dem Lösungsmittel und dann mit 96% Alkohol nachgewaschen werden.

Der Körper wird lufttrocken analysiert.

0.3749 gr Substanz hinterliessen beim Verglühen 0.0636 gr Platin.

Für $C_{46}H_{38}O_8PtCl_6 = 1144$

	berechnet:	gefunden:
Pt:	17.0	16.96

Schwefelsaures Salz

$C_{23}H_{18}O_4 . H_2SO_4 . 1^1/_2 H_2O$

Dieser Körper lässt sich am besten aus dem Hydrochlorid in der Weise erhalten, dass man 1,0 gr. des Salzes in

80 ccm 96% Alkohol löst und zu dieser Lösung 80 ccm verd. Schwefelsäure in der Siedehitze hinzufügt. Das Filtrat scheidet beim Erkalten lange, orangerote Nadeln ab, dieselben werden aus Alkohol, welcher mit 25% verd. Schwefelsäure versetzt ist, umkrystallisiert.

Das schwefelsaure Salz ist an der Luft beständig, es wurde nach 3-tägigem Liegenlassen lufttrocken analysiert.

Im Exsiccator spaltet es teilweise Wasser ab und verliert dasselbe vollständig beim Trocknen bei 95°.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 220 und 230°. Mit Wasser dissociert das schwefelsaure Salz, jedoch viel langsamer als das Hydrochlorid.

Analyse:

I. 0.1241 gr Substanz gaben 0.2615 gr CO_2 u. 0.0532 gr H_2O

II. Nach dem Trocknen bei 95° gaben

0.1464 gr Substanz: 0.3234 CO_2 und 0.0604 gr H_2O

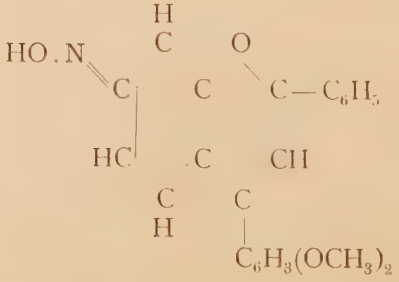
I. Für $C_{23}H_{18}O_4 . H_2SO_4 . 1^1/_2H_2O = 483$

	berechnet:	gefunden:
C:	57.15	57.47
H:	4.76	4.76

II. Für $C_{23}H_{18}O_4 . H_2SO_4$ 456

	berechnet:	gefunden:
C:	60.50	60.25
H:	4.38	4.58

Oxim des 4.7-Anhydro-2-Phenyl-4-(3′.5′-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].



1) 2.1 gr Hydrochlorid des Resorcinkondensationsproduktes werden in 30 ccm Alkohol gelöst, und 1.3 gr Natriumbicarbonat zugegeben. Nach dem Aufkochen wird die rotgefärbte Flüssigkeit mit einer Lösung von 0.4 gr salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser versetzt; es tritt in kürzester Zeit Reaktion unter Entfärbung ein.

Man kocht das Reaktionsgemenge noch ca. $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad und giesst nach dem Erkalten die gelbe Lösung in 250 ccm mit verdünnter Essigsäure versetzten Wassers; es scheidet sich sofort ein weisser flockiger Körper aus, welcher nach einiger Zeit abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wird.

Die auf Thonteller getrocknete Substanz liess sich in keiner Weise krystallinisch erhalten; sie löst sich sehr leicht in Alkohol mit gelber Farbe, ebenso in Chloroform, Benzol und Aether und ist unlöslich in Ligroin.

Von verdünntem Alkali wird das Oxim sehr leicht mit gelber Farbe gelöst und kann daraus durch verdünnte Säuren leicht gefällt werden.

Um es zu reinigen wird es deshalb wiederholt aus alkalischer Lösung mit verdünnter Essigsäure gefällt und bildet auf Thonteller im evacuierten Exsiccator getrocknet, ein fast farbloses, beim Zerreiben sehr leicht anhaftendes Pulver. Es fängt schon bei 50° an zu erweichen und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt zwischen 60 und 65°.

Analyse:

0.1432 gr Substanz lieferten 5 ccm N bei 21° und 741 mm B.

Für $C_{23}H_{19}O_4N$ 373

berechnet:	gefunden:
N: 3.7	3.87

2) Versucht man die Oximierung des Hydrochlorids in Gegenwart von Natriumacetat auszuführen, so erhält man ein rosa gefärbtes Produkt, welches wie oben angegeben gereinigt, etwa 0.5% weniger Stickstoff enthält,

als dem Oxim zukommt. Wahrscheinlich findet hier keine vollständige Oximierung statt.

3) Versuche der Oximierung im Einschmelzrohr.

2.0 gr Hydrochlorid werden mit 1.0 gr salzsaurem Hydroxylamin und 30 ccm 96 % Alkohol, dem 2—3 Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, 4 Stunden im Einschmelzrohr bei 160° erhitzt. Hierauf wird die rotbraune klare Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad zur Hälfte eingedampft. Nach dem Erkalten scheidet sich eine braunschwarze, schmierige Masse aus, welche teilweise krystallinisch erstarrt; nun wird mit Aether aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert.

Die Lösung hinterlässt nach vorsichtigem Verdunsten des Aether's zu Büscheln vereinigte Nädelchen, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle fast vollkommen farblos zu erhalten sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 83°, die Substanz ist identisch mit dem schon früher beschriebenen 3.(5)-Phenyl-5(3)-3.5-Dimethoxylphenyl-isoxazol.

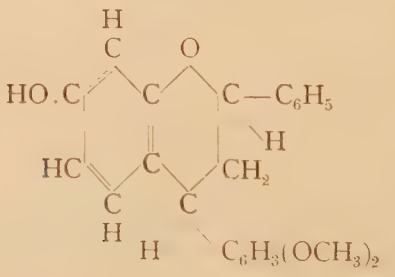
Analyse:

0.1564 gr Substanz gaben 7.2 ccm N bei 18° und 746 mm B.

Für $C_{17}H_{15}O_3N = 281$

	berechnet:	gefunden:
N:	4.98	5.2

2-Phenyl-4(3′.5′-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-dihydropyran]



Eine Lösung von 2,0 gr Hydrochlorid in 40 ccm Eisessig wird unter häufigem Zusatz von Zinkstaub 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Die zuerst gelbe Lösung entfärbt sich allmählich fast vollständig, sie wird durch Filtrieren vom überschüssigen Zinkstaub getrennt. Nach dem Erkalten giesst man die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit unter Umrühren in 300 ccm Wasser, welches mit mehreren Tropfen schwefliger Säure versetzt ist.

Als weisse Flocken scheidet sich das Reaktionsprodukt ab und wird nach kurzer Zeit abgesaugt, mit schweflige Säure haltigem Wasser gut ausgewaschen und sogleich auf Thontеller im Exsiccator getrocknet.

Da der Körper aus keinem Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten ist, so muss er zur Reinigung aus Alkohol mit schweflige Säure haltigem Wasser wiederholt umgefällt werden. Zuerst wird er im Exsiccator und schliesslich noch in fein geriebenem Zustand im Wasserstoffstrom bei 50° getrocknet.

Das Produkt ist fast vollständig weiss, löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin und Wasser.

In verdünntem Alkali ist die Substanz schwer löslich und wird von conc. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe aufgenommen. Bei 65° beginnt sie zu erweichen und schmilzt bei ca. 110°.

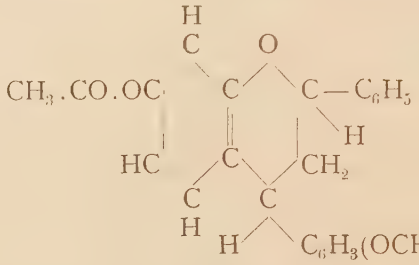
Analyse:

0.1238 gr Substanz gaben 0.3391 gr CO_2 und 0.0662 gr H_2O

Für $C_{23}H_{22}O_4 = 362$

	berechnet:	gefunden:
C:	76.25	76.44
H:	6.07	6.08

2-Phenyl-4(3′.5′-dimethoxy)-phenyl-7-acetoxy-[1.4-dihydropyran]



2,0 gr Hydrochlorid wird in 20,0 gr Eisessig gelöst und dann 30,0 gr Essigsäureanhydrid und überschüssiger Zinkstaub zugegeben und 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung entfärbt sich nicht vollständig; sie ist gelb gefärbt und zeigt Fluorescenz. Das Filtrat wird in dünnem Strahl in schweflige Säure haltiges Wasser gegossen; es scheiden sich gelbe Flocken ab, welche abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen werden sie wiederholt aus Alkohol und Wasser umgefällt.

Die auf Thonteller getrocknete Substanz wird fein zerrieben und im evakuierten Exsiccator vollständig getrocknet.

Beim Reiben im Achatmörser wird die Substanz elektrisch, sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser, ebenso in verdünnter Natronlauge, von welcher sie erst nach längerem Kochen zersetzt wird.

Im Röhrchen erhitzt, sintert der Körper bei 85 ° zusammen und schmilzt zwischen 120 und 125 °.

Analyse:

0.1126 gr Substanz gaben 0.3006 gr CO_2 und 0.0608 gr H_2O

Für $C_{25}H_{24}O_5 = 404$

	berechnet:	gefunden:
C:	74.3	74.50
H:	5.94	6.10

Für ein Diacetylderivat $C_{27}H_{26}O_7$ (462) würden sich 70.0 % C und 5.6 % H berechnen.

Spaltung des 4.7-Anhydro-2-Phenyl-4-(3′5′-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]

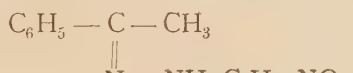
In einem Rundkolben werden 10,0 gr Hydrochlorid in 100,0 Wasser aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 38,0 gr Kaliumhydroxyd in 150,0 gr Wasser versetzt. Nur eine geringe Menge des Körpers geht in Lösung. Das Gemenge wird am Rückflusskühler vorsichtig erhitzt, da zuerst leicht ein Aufschäumen der Flüssigkeit eintritt. Nach zweistündigem Kochen legt man einen Liebig'schen Kühler vor, mit den Wasserdämpfen geht ein Oel über, welches deutlichen Geruch nach Acetophenon zeigt. Unter zeitweiliger Erneuerung des verdampfenden Wassers wird die Destillation fortgesetzt, bis das Destillat vollständig klar und geruchlos ist (nach ca. $1^1/_2$ Stunden.)

Das wässrige Destillat wird ausgesalzen und ausgeäthert; nach dem Abdestillieren des mit Chlorcalcium getrockneten Aethers hinterbleibt ein nach Acetophenon riechendes, schwach gelb gefärbtes Oel. Ausbeute 2.5 gr.

Der ölige Körper wurde fraktioniert destilliert, wobei man die zwischen 190—210° (Fraktion I) und die zwischen 290—291° (Fraktion II) übergehenden Anteile gesondert auffängt.

Fraktion I zeigt deutlich den Geruch und die Eigenschaften des Acetophenons. Zu seiner weiteren Karakterisierung wurde es in

Acetophenon-p-nitrophenylhydrazon:



übergeführt.

Man löst die eine Hälfte des Acetophenons in wenig Eisessig, versetzt die Lösung mit einem Ueberschuss von p-Nitrophenylhydrazin und kocht einmal auf. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus 60 % Alkohol umkrystallisiert wird.

Das Kondensationsprodukt bildet dunkelorangerote Nadeln, deren Schmelzpunkt 184° ist. Es stimmte vollkommen überein mit einem zum Vergleich hergestellten Kontrollpräparat. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Aether, schwer in Benzol und Wasser.

Die andere Hälfte des Acetophenons wurde mit Semicarbazidchlorhydrat nach der unten bei Fraktion II angegebenen Methode kondensiert.

Das Produkt bildete aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weisse, glänzende Blättchen, welche den Schmelzpunkt 202° hatten. Ein Kontrollpräparat zeigte die nämlichen Eigenschaften.

Fraktion II: Die zwischen 290—291° übergehende, ölige Flüssigkeit ist farblos und geruchlos. Sie ist leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien, sehr schwer in Wasser.

Durch die Analyse konnte festgestellt werden, dass ein 3.5-Dimethoxyphenyl-methyl-keton vorliegt:

$$(CH_3O)_2C_6H_3 . CO . CH_3$$

0.1436 gr Substanz gaben 0.3532 gr CO_2 und 0.0858 gr H_2O

Für $C_{10}H_{12}O_3 = 180$

	berechnet:	gefunden:
C:	66.7	67.08
H:	6.67	6.63

Für Acetophenon würden sich berechnen: 80.0% C und 6.7% H.

Karakterisierung des 3.5-Dimethoxyphenyl-methylketons durch Ueberführung in das Semicarbazon.

Das Keton wird in wenig Eisessig gelöst und dieser Lösung die molekulare Menge einer conc. wässrigen Semicarbazidchlorhydratlösung zugesetzt; die Mischung wird erwärmt. Nach dem Erkalten scheiden sich krystallinische Blättchen aus,

welche abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt ist 192°.

In Alkohol und Eisessig sind sie schwerer löslich als das Acetophenonsemicarbazon, in Wasser unlöslich.

Analyse:

0.1614 gr Substanz gaben 26.4 ccm N bei 21° u. 732 mm B

Für $C_{11}H_{15}O_3N_3 = 237$

	berechnet:	gefunden:
N:	17.7	17.9

Bei der Kondensation des Ketons mit p-Nitrophenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung erhält man nach Zugabe von Wasser hellorangerote, feine Nädelchen, welche in Alkohol und Eisessig leichter löslich sind, als das Acetophenon-p-nitrophenylhydrazon. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 156°.

Die bei der Spaltung des Benzopyranols im Rundkolben zurückbleibende alkalische Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser filtriert, der grösste Teil des freien Aetzalkalis durch verdünnte Schwefelsäure abgestumpft, und zur Ueberführung des verbleibenden Restes in Bicarbonat drei Stunden lang Kohlensäure eingeleitet. Dabei scheiden sich braune Flocken aus, die abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen werden. Die Menge war zu gering und zu schmierig, um aus ihr chemische Individuen charakterisieren zu können.

Das Filtrat wurde wiederholt ausgeäthert, die schwach gelbe, aetherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleibt ein rötlich gefärbtes, öliges Produkt, welches allmählich zu langen Spiessen erstarrt. Dieselben werden nach dem Trocknen auf Thonteller aus wenig Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die nadelförmigen Krystalle schmelzen bei 110° und erwiesen sich identisch mit Resorcin: Die wässrige Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid blauviolett. Mit Phtalsäureanhydrid erhitzt, zeigt die Lösung in Wasser mit Ammoniak

sehr starke Fluorescenz. Das Benzoylderivat hat den Schmelzpunkt des Resorcindibenzoats 117°

Die ausgeätherte, rückständige Flüssigkeit endlich wird zur Hälfte eingedampft und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Gelbbraune, schmutzige Flocken fallen aus, sie werden abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Zur Reinigung wird der Körper in verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nach dem Trocknen krystallisiert man ihn aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um; es scheiden sich lange farblose Nadeln aus, welche bei 180° schmelzen und die Eigenschaften der 3.5-Dimethoxybenzoësäure besitzen. Ihre Indentität mit dieser Säure wird ferner durch die Analyse bestätigt.

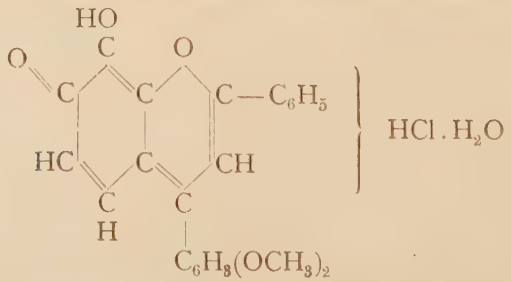
0.1146 gr Substanz gaben 0.2488 gr CO_2 und 0.0566 gr H_2O

Für $C_9H_{10}O_4 = 182$

	berechnet:	gefunden:
C:	59.34	59.21
H:	5.49	5.48

B. Kondensation mit Pyrogallol.

Hydrochlorid des 4.7-Anhydro-2 Phenyl-4-(3′.5′-dimethoxy)-phenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols]



Unter denselben Bedingungen, wie bei der Kondensation mit Resorcin angegeben, wird in die Lösung von 14.2 gr

3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon und 6.3 gr Pyrogallol in 40.0 gr Eisessig 5 Stunden lang Salzsäuregas eingeleitet. Die zuerst schwach gelbe Lösung färbt sich dunkelrot und erst nach längerem Stehen scheiden sich aus der dicken Flüssigkeit braune Krystalle ab. Nachdem man das gleiche Volumen Aether zugesetzt, rührt man das Gemisch gut durch und lässt wohl verschlossen einen Tag in der Kälte stehen. Nach dem Absaugen wird das Salz mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol und Aether gewaschen.

Die Ausbeute beträgt 75%. Der Schmelzpunkt liegt über 250°.

Aus salzsäurehaltigem, verdünnten Alkohol umkrystallisiert bildet der Farbstoff glänzende, rotbraune Nädelchen. In feuchtem Zustand dissocirt das Salz, dagegen ist es nach dem Auswaschen mit absolutem Aether, viel beständiger, als das Hydrochlorid der Resorcinkondensation; desgleichen unterscheidet es sich von dem letzteren durch seine Löslichkeit gegenüber den gewöhnlichen Solventien. Es ist bedeutend schwerer löslich in Alkohol und Eisessig.

Die rotbraune alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Natriumacetatlösung tiefblaue Farbe an; setzt man viel Wasser zu, so verschwindet die blaue Farbe bei längerem Stehen und es scheiden sich blaugrüne Flocken aus.

Dieselbe Erscheinung tritt bei Gegenwart von Ammoniak und Natriumcarbonatlösung ein. In Pyridin ist das Salz mit tiefblauer Farbe löslich.

Reine conc. Schwefelsäure nimmt den Farbstoff mit rotbrauner Farbe ohne Fluorescenz auf.

Natriumbisulfitlösung entfärbt die alkoholische Lösung momentan, ebenso wirkt Hydroxylamin auf die mit Natriumacetat frei gemachte Farbstoffbase.

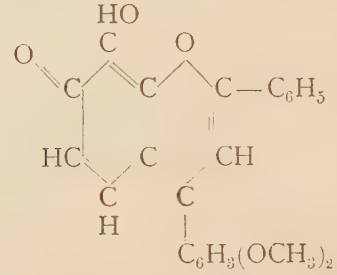
Analyse:

0.1152 gr Substanz gaben 0.2726 gr CO_2 und 0.0486 gr H_2O
0.1654 „ „ „ 0.0562 „ AgCl

Für $C_{23}H_{18}O_5 . HCl . H_2O = 428.5$

	berechnet:	gefunden:
C:	64.41	64.54
H:	4.9	4.68
Cl:	8.28	8.4

4.7.-Anhydro-2-Phenyl-4-(3′,-5′-dimethoxy)-phenyl-7-8-dioxy-[1-4-Benzopyranol]



1.0 gr Hydrochlorid wird mit derselben Menge Natriumacetat fein zerrieben, in 200 ccm 96% Alkohol heiss gelöst, eine geringe Menge kochenden Wassers zugegeben und filtrirt. Nach dem Erkalten scheiden sich glänzende, blauschwarze Nädelchen aus, welche abgesaugt und mit kaltem Wasser gut nachgewaschen werden.

Das Praeparat wird im evacuirten Exsiccator getrocknet und ist ohne umzukrystallisieren analysenrein. Die Farbstoffbase löst sich ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform mit tiefblauer Farbe; von Aether wird sie nur sehr schwer aufgenommen und ist unlöslich in Wasser und Ligroin.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 225 und 230°.

Verdünnte Natronlauge löst den Körper kalt nicht, bei gelindem Erwärmen tritt Zersetzung des Farbstoffes ein.

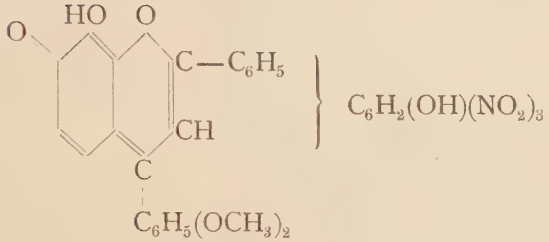
Analyse:

0.1472 gr Substanz gaben 0.3984 gr CO_2 und 0.0670 gr H_2O

Für $C_{23}H_{18}O_5 = 374$

	berechnet:	gefunden:
C:	73.80	73.82
H:	4.82	5.05

Pikrinsaures Salz.



Das Pikrat lässt sich direkt erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Hydrochlorids mit Pikrinsäurelösung. Um analysenreine Substanz zu gewinnen, giebt man zu einer Solution von 1.0 gr salzsauren Salzes in 300 ccm 96% Alkohol 20 ccm Pikrinsäurelösung (1:15) hinzu und lässt langsam erkalten. Nach längerem Stehen scheidet sich das Pikrinsaure Salz in kleinen zu Gruppen vereinigten Nädelchen aus. Dieselben werden mit pikrinsäurehaltigem Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Es löst sich ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, dissocirt auf Zusatz von Wasser und ist unlöslich in Aether und Wasser. Der Schmelzpunkt ist 215—218° unter Zersetzung.

Analyse:

I. 0.1140 gr Substanz gaben 0.2428 gr CO_2 u. 0.0376 gr H_2O
II. 0.1116 „ „ „ 0.2368 „ „ „ 0.0400 „ „
III. 0.1454 „ „ lieferten 8.6 ccm N bei 13° 735 mm B

Für $C_{23}H_{18}O_5 \cdot C_6H_3O_7N_3 = 603$

	berechnet:	gefunden:		
		I	II	III
C:	57.71	58.0	57.87	—
H:	3.5	3.6	3.9	—
N:	6.96	—	—	6.76

Acetylirung des Pyrogallol-Kondensationsproduktes.

2.0 gr Hydrochlorid und 4.0 gr entwässertes Natriumacetat werden mit einer Mischung von 10 ccm Eisessig und 40 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang über kleiner Flamme erhitzt. Die zuerst blaue Lösung wird grünbraun und schliesslich rotbraun. Nach dem Erkalten giebt man noch etwas Eisessig zu und giesst die filtrirte Lösung vorsichtig in viel Wasser. Es scheidet sich alsbald ein schwach gelb gefärbter flockiger Körper aus, welcher nach $^1/_2$ tägigem Stehen lassen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thonteller getrocknet wird.

Das Acetylirungsprodukt ist in der Kälte schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

Es lässt sich aus Eisessig und wenig Wasser in sehr schönen, farblosen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 198—200° liegt.

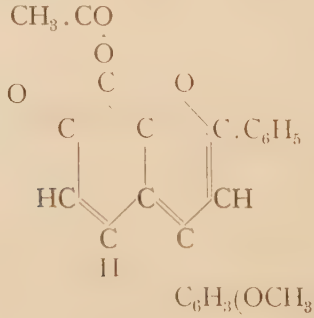
Die conc. schwefelsaure Lösung ist gelb und wird bei gelindem Erwärmen violett gefärbt.

Durch Kochen mit Natronlauge oder conc. Salzsäure wird der Körper scheinbar nicht verändert.

Analyse:

I. 0.1132 gr Substanz gaben 0.3054 gr CO_2 u. 0.0554 gr H_2O
II. 0.1253 „ „ „ 0.3384 „ „ „ 0.0608 „ „
III. nach dem Trocknen bei 110° gaben
0.1182 gr Substanz 0.3168 gr CO_2 und 0.0572 gr H_2O

Für Monoacetylderivat $C_{25}H_{20}O_6 = 416$

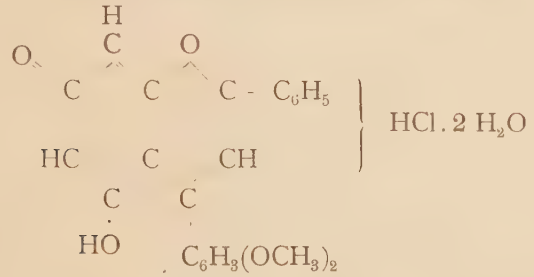


$C_6H_3(OCH_3)_2$

	berechnet:	gefunden:		
		I	II	III
C:	72.1	73.58	73.66	73.10
H:	4.8	5.43	5.39	5.37

C. Kondensation mit Phloroglucin.

Hydrochlorid des 4.7-Anhydro-2 Phenyl-4-(3'.5'-dimethoxy)-phenyl-5-7-dioxy-[1.4-benzopyranols].



In 50 ccm Eisessig werden 9.9 gr 3.5 Dimethoxybenzoylacetophenon und 5,7 gr reinen Phloroglucins [1]) gelöst und in das Filtrat unter den bekannten Vorsichtsmassregeln Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung färbt sich sehr bald dunkelrot; nach 6 Stunden wird das Einleiten von Salzsäure unterbrochen. Nach kurzer Zeit erstarrt das Reactionsgemisch zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Aether gut ausgewaschen; aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von Aether noch eine geringe Menge gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 70 %.

Von conc. Schwefelsäure wird das salzsaure Salz mit rotgelber Farbe ohne Fluorescenz aufgenommen, in Alkalien ist es mit rotbrauner Farbe löslich.

Lösungsmittel sind Alkohol und Eisessig, schwer löslich ist das Salz in Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin.

[1]) Zur Entfernung von vorhandenem Di-Resorcin wird das Phloroglucin mit der 6 fachen Menge Eisessig bei 60° digeriert und vom ungelösten Rückstand abfiltriert.

Aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisirt es in glänzenden, ziegelroten Nädelchen, welche sich bei ca. 205° zersetzen.

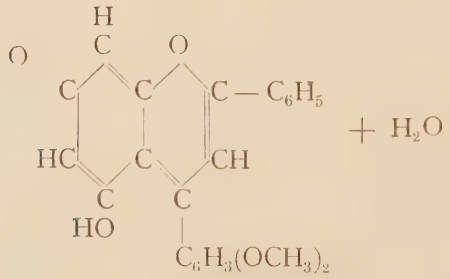
Analyse:

0.1428 gr Substanz gaben 0.3252 gr CO_2 und 0.0708 gr H_2O
0.1622 „ „ „ 0.0508 „ AgCl

Für $C_{23}H_{18}O_5 . HCl . 2\,H_2O = 446.5$

	berechnet:	gefunden:
C:	61.8	62.1
H:	5.15	5.5
Cl:	7.95	7.74

4.7Anhydro-2Phenyl-4 (3′,5′-dimethoxy)-phenyl-5-7dioxy-[1.4benzopyranol].



Diese Farbstoffbase wird gewonnen, indem man das salzsaure Salz der Phloroglucinkondensation in Alkohol löst, einige Tropfen Salzsäure zusetzt und mit 10% Natriumacetatlösung kochend heiss versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbad im Sieden erhält, filtrirt und langsam erkalten lässt. Die Base krystallisirt in zu Gruppen vereinigten, braunroten derben Nädelchen, welche keinen genauen Schmelzpunkt besitzen. Derselbe liegt bei 215—220°.

Sie löst sich ziemlich leicht in verdünntem Alkali, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Aether und ist beinahe unlöslich in Ligroin.

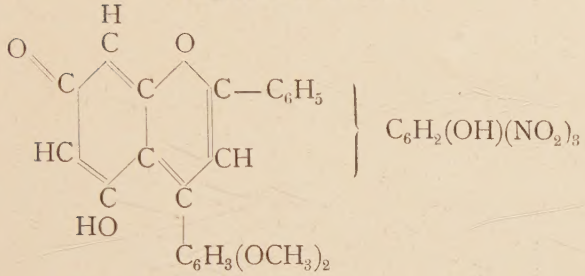
Analyse:

0.1292 gr Substanz gaben 0.3346 gr CO_2 und 0.0612 gr H_2O

Für $C_{23}H_{18}O_5 . H_2O = 392$

	berechnet:	gefunden:
C:	70.4	70.64
H:	5.1	5.26

Pikrinsaures Salz.



Man löst 1.0 gr salzsaures Salz in einer Mischung von 140 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, setzt zum Filtrat 20 ccm heisser alkoholischer Pikrinsäurelösung (1:15) zu und lässt langsam erkalten. Das Pikrat krystallisirt teils in zu Büscheln vereinigten, zinnoberroten Nädelchen, teils scheidet es sich als krystallinisches Pulver aus. Es wird aus verdünntem, pikrinsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und nach dem Absaugen und Waschen mit Aether, welcher geringe Mengen von Pikrinsäure gelöst enthält, im Vacuumexsiccator getrocknet.

Es löst sich verhältnismässig leicht in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol, und wird von Aether nur in geringer Menge aufgenommen, in Ligroin ist es fast unlöslich.

Schmelzpunkt 205° unter Zersetzung.

Analyse:

0.1454 gr Substanz lieferten 8.5 ccm N bei 14° und 738 mm B.

Für $C_{23}H_{18}O_5 . C_6H_2(NO_2)_3(OH) = 603$

	berechnet:	gefunden:
N:	6.96	6.67

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Allgemeiner Teil.

Kondensationen von Phenolen mit 1.3 Diketon 11
3.5 Dimethoxybenzoylacetophenon und einige seiner Derivate . 16
Kondensation des 3.5 Dimethoxybenzoylacetophenons mit Phenolen 20
Reduction zu Leukobasen 28
Formulierung mineralsaurer Salze der Anhydro-1.4Benzopyranole . 29
Spaltung der 1.4 Benzopyranole 30

Experimenteller Teil.

I. Ausgangsmaterial 34
3.5 Dimethoxybenzoësäure 34
3.5 Dimethoxybenzoësäuremethylester 35
II. 3.5 Dimethoxybenzoylacetophenon und seine Karakteristik 36
3.5 Dimethoxybenzoylacetophenon 36
Kupfersalz 38
3(5) Phenyl-5(3) [3.5 Dimethoxyphenyl] Isoxazol 38
[Anilinazo]-3.5Dimethoxybenzoylacetophenon 39
III. Kondensation des 3.5 Dimethoxybenzoylacetophenon mit Phenolen.
A. Kondensation mit Resorcin.
Hydrochlorid 41
Farbstoffbase 43
Pikrat 44
Platinchlorwasserstoffsaures Salz 45
Schwefelsaures Salz 45
Oxim 46
Reduction 48
Acetylderivat des Reductionsproduktes 50
Spaltung 51

Seite

B. Kondensation mit Pyrogallol.

Hydrochlorid 54
Farbstoffbase 56
Pikrat 57
Acetylirung 58

C. Kondensation mit Phloroglucin.

Hydrochlorid 59
Farbstoffbase 60
Pikrat 61

Berichtigungen:

pag. 26, Z. 5: statt »Resolsäure«: »Rosolsäure«

pag. 41, Z. 4: statt »4.7-Anhydro-2Phenyl-4-(3′.5′-dimethoxy)-phenyl-[1.4-benzopyranols]«: »4.7-Anhydro-2Phenyl-4-(3′.5′-dimethoxy)-phenyl-7oxy-[1.4-benzopyranols].«